

REC'D 15 NOV 2000

WIPO

PCT

PCT/JP00/06451

20.09.00

4 日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

JP00/6451 #2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年10月27日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第305990号

出願人

Applicant(s):

松下電器産業株式会社

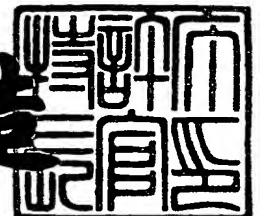
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年10月27日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3087662

【書類名】 特許願

【整理番号】 2033710132

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 吉田 昭彦

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 行天 久朗

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 安本 栄一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 日下部 弘樹

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 酒井 修

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 内田 誠

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1006 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 菅原 靖

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1006 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 森田 純司

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1006 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 神原 輝壽

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1006 番地

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100072431

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井 和郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066936

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9905716

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池用電極

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 多孔質電極基材および触媒反応層からなる燃料電池用電極であって、前記触媒反応層が、触媒層と固体電解質層とからなることを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項 2】 前記触媒反応層が、白金を担持したカーボン粉末からなる触媒層と、水素イオン導電性の固体電解質層との 2 層からなる請求項 1 記載の燃料電池用電極。

【請求項 3】 前記触媒反応層が、白金を担持したカーボン粉末からなる触媒層と、水素イオン導電性の固体電解質層とが交互に積層された層である請求項 1 記載の燃料電池用電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料電池用電極に関する。さらに詳しくは高分子電解質型燃料電池用電極に関する。

【0002】

【従来の技術】

燃料電池用電極において、触媒に反応ガスを供給する通路（ガスチャンネル）となる細孔と、水素イオンの移動通路（水素イオンチャンネル）となる水素イオン導電性固体電解質と、電子伝導体である電極材料とが形成する、いわゆる三相界面の面積の大小は、電池の放電性能を左右する重要な因子の 1 つである。

【0003】

従来、この三相界面の面積を増大させるために、電極材料と水素イオン導電性、すなわち水素イオン伝導による導電性を有する固体電解質との混合物からなる層を、固体高分子電解質膜と多孔質電極基材との界面に介在させる試みがなされてきた。例えば、特公昭 62-61118 号公報および特公昭 62-61119 号公報では、それぞれ水素イオン導電性固体電解質を分散させた溶液と触媒化合

物との混合物を固体高分子電解質膜上に塗着し、これを多孔質電極基材とホットプレスした後、触媒化合物を還元する方法、および触媒化合物を還元後、前記混合物を調製して固体高分子電解質膜上に塗着し、ホットプレスする方法が提案されている。

【0004】

また、特公平2-48632号公報では、多孔質電極基材を成形後、その上に水素イオン導電性の樹脂を分散させた溶液を散布し、これをホットプレスする方法が提案されている。

さらに、特開平3-184266号公報では、高分子樹脂粉末の表面に固体電解質を被覆させた粉末を、特開平3-295172号公報では、固体電解質粉末を、それぞれ電極中に混合する方法が提案されている。

また、特開平5-36418号公報では、固体電解質、触媒、炭素粉末およびフッ素樹脂を混合し、成膜して電極とする方法が提案されている。

なお、これらの技術では一般に、固体電解質の分散液が原料として用いられ、溶剤としてアルコール類が用いられている。

【0005】

また、米国特許第5211984号では、固体電解質、触媒および炭素粉末からなり、グリセリンまたはテトラブチルアンモニウム塩を用いたインク状分散液を調製し、これをポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEという。）製フィルム上に塗布した後、固体高分子電解質膜の表面に転写する方法、さらには固体高分子電解質膜の交換基をNa型に置換し、その膜の表面に前記インク状分散液を塗布し、125℃以上で加熱乾燥し、交換基を再度H型に置換する方法が報告されている。

【0006】

一方、高分子電解質型燃料電池の特徴である高出力密度を実現するためには、触媒反応層の中に、触媒に反応ガスを供給するためのガスチャンネルを形成し、反応ガスの透過および拡散能を高めることが重要となる。そこで、フッ素樹脂などの撥水剤を触媒反応層に含有させることによりガスチャンネルを形成する試みがなされている。例えば、特開平5-36418号公報では、PTFE粉末およ

び触媒を担持した炭素粉末を、固体電解質の溶液に分散させ、混練したものから触媒反応層を形成する方法が提案されている。

また、特開平 4-264367 号公報では、触媒を担持した炭素粉末と PTFE のコロイド液との混合物から触媒反応層を形成する方法が提案されている。

【0007】

さらに、J. Electroanal. Chem. 197 号 (1986 年) の 195 頁では、PTFE により撥水处理した炭素粉末と触媒を担持した炭素粉末とを混合したものから酸性電解液用のガス拡散電極を製造する方法が提案されている。

一方、米国特許第 5211984 号では、撥水剤を用いずに、固体電解質、触媒および炭素粉末のみから触媒反応層を形成する方法が提案されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

前記従来の技術には、それぞれ以下のような問題がある。

まず、アルコール類を溶媒として用いた分散液やインク状分散液を使用する場合、これを多孔質電極基材上に塗布すると、分散液が基材内部に浸透もしくは基材を通過してしまう。そのため、基材表面に直接触媒反応層を形成することができない。従って、転写などの複雑な加工技術を必要とするという問題がある。

また、固体高分子電解質膜の表面にインク状分散液を直接塗布する方法では、膜の交換基を何度も置換する複雑な製造技術を必要とする。

【0009】

また、固体電解質の分散液に、触媒を担持した炭素粉末と、フッ素樹脂等の撥水剤または撥水处理された炭素粉末とを同時に添加すると、撥水剤や撥水处理された炭素粉末の表面に固体電解質が多く吸着する。そのため固体電解質と触媒との接触状態が不均一となり、結果的に十分な反応面積が確保できないという問題がある。

【0010】

また、フッ素樹脂などの撥水剤を添加する方法では、これらによって触媒粒子が過剰に被覆されてしまい、反応面積が減少し、分極特性が低下するという問題

もある。

一方、J. Electroanal. Chem. 197号(1986年)の195頁に記載の技術のように、PTFEにより撥水処理した炭素粉末を用いると、PTFEにより触媒粒子が過剰に被覆されてしまうという現象を抑制することができる。しかし、固体電解質を用いた場合については、撥水処理した炭素粉末の添加効果や添加量の検討は行われていない。

#### 【0011】

さらに、触媒を担持した炭素粉末および固体電解質のみから電極を作成すると、燃料電池内で発生する水により、いわゆるフラッディング現象が起こる。そのため高電流密度で電池を駆動すると、電池の電圧が低くなり、不安定になるという問題がある。

#### 【0012】

本発明は、前記諸問題に鑑みてなされたものであり、固体電解質と触媒とを充分に、かつ、均一に接触させ、電極内部の反応面積を増大させることにより、より高い性能を発揮し得る燃料電池用電極を提供することを目的とする。また、反応ガスの透過および拡散能が高く、高電流密度で電池を駆動しても高い性能を発揮し得る燃料電池用電極を提供することを目的とする。

#### 【0013】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、多孔質電極基材および触媒反応層からなる燃料電池用電極であって、前記触媒反応層が、触媒層と固体電解質層とからなることを特徴とする燃料電池用電極に関する。

前記触媒反応層は、白金を担持したカーボン粉末からなる触媒層と、水素イオン導電性の固体電解質層との2層からなることが好ましい。

また、前記触媒反応層は、白金を担持したカーボン粉末からなる触媒層と、水素イオン導電性の固体電解質層とが交互に積層された層であることが好ましい。

#### 【0014】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の燃料電池用電極は、固体高分子電解質膜およびその膜を挟んだ一对の

電極からなる高分子電解質型燃料電池に好ましく用いられる。この電極は、多孔質電極基材および触媒反応層からなり、触媒反応層は固体高分子電解質膜に接している。

【0015】

前記多孔質電極基材としては、例えば厚さ50～500 $\mu$ mのカーボン製不織布、カーボンペーパー、金属メッシュ、エキスパンドメタル、パンチングメタルなどが用いられ、ガス拡散層として働く。

一方、前記触媒反応層は、水素ガスと酸素ガスとの反応を促進する触媒を含んだ触媒層および発生した水素イオンの移動通路となる固体電解質層からなっている。

【0016】

前記触媒層は、触媒とその担体とからなり、カーボン粉末、固体電解質、高分子材料からなる結着剤などを含有していてもよい。触媒としては、白金、ルテニウム、イリジウム、パラジウム、鉄、ニッケル、スズなどの金属が好ましく用いられる。

【0017】

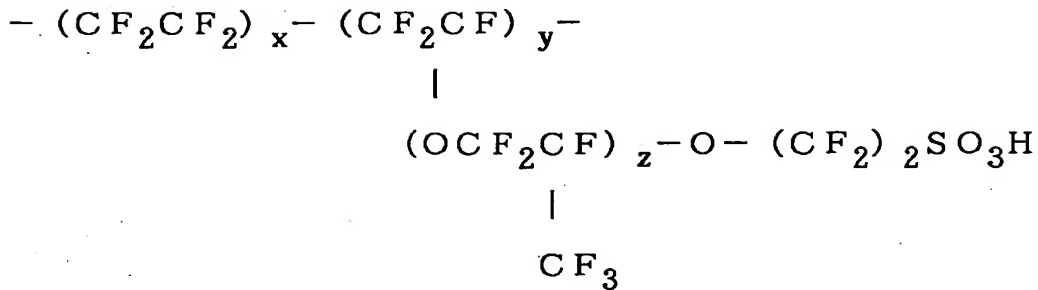
前記担体としては、平均粒径10～50nmのカーボン粉末が好ましく用いられる。担体には触媒が平均粒径1～8nmの粒子状となって担持されていることが、反応面積を大きくする観点から好ましい。

【0018】

触媒として白金などの貴金属を用い、担体としてカーボン粉末を用いる場合、触媒の担持量は、カーボン粉末に対して10～70重量%であることが好ましい。

【0019】

前記固体電解質層を形成する固体電解質は、水素イオン導電性を有するものであればよい。例えば、一般式：



(ただし、式中、 $5 \leq x \leq 13.5$ 、 $y \approx 1000$ 、 $1 \leq z$ である。)で表される構造を有するパーフルオロカーボンスルホン酸が好ましい。

#### 【0020】

前記電極は、たとえば多孔質電極基材上に、触媒層および固体電解質層の原料スラリーや分散液を交互に塗布すれば得ることができる。このとき、前記電極の固体高分子電解質膜と接する層が固体電解質層になると、単に固体高分子電解質膜を厚くしたのと同じ結果に帰するため、触媒層の形成で終了することが好ましい。

#### 【0021】

触媒層と固体電解質層との合計は、電極製造プロセスを簡略化し、製造コストを低減する点からは、最も少ない2層であることが好ましい。また、反応面積を大きくし、十分なガスチャンネルを確保し、高性能な電極を得る点からは、3～10層であればよい。なお、合計2層の場合、後から設ける層は、必ず触媒層でなければならない。

#### 【0022】

触媒層と固体電解質層とを交互に形成するのは、触媒の表面に充分量の固体電解質を供給することで触媒の周囲に充分な水素イオンチャンネルを形成し、反応面積を増大させるためである。また、触媒と固体電解質とを予め混合したものから触媒反応層を形成すると、ガスチャンネル形成のために添加されるフッ素樹脂などの撥水剤が多量の固体電解質で覆われてしまうという問題がある。一方、触媒層と固体電解質層とを交互に形成するのであれば、撥水剤を触媒層の原料に混合しておいても多量の固体電解質が撥水剤の表面に吸着してしまうことがない。その結果、固体電解質を、均一に、かつ、充分に触媒と接触させることができる。

。従って、十分な反応面積と十分なガスチャンネルを確保することが可能となる。

#### 【0023】

塗布方法としては、たとえば触媒を担体に担持させたもの（以下、触媒粉末という。）や固体電解質の粉末を、溶剤に分散させた分散液を調製し、スプレー塗布する方法が好ましい。

前記溶剤としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、1-プロパノール、2-メチル-1-プロパノール、2-メチル-2-プロパノールなどのアルコール類、酢酸ブチル、テトラヒドロフランまたはこれらの混合物などが好ましい。

なお、スプレー塗布の条件は、ノズル径1mm以下、噴射圧3～10kgf/cm<sup>2</sup>で、ノズル先端と基材との距離は100mm以下とするのが好ましい。

#### 【0024】

電極の高性能化の点から、触媒層の1層当たりの厚さは、10～10000nmであり、固体電解質層の1層当たりの厚さは、10～10000nmであることが好ましい。

また、同様の点から、1層の触媒層が単位面積あたりに含有する触媒の量は0.005～1.0mg/cm<sup>2</sup>であることが好ましく、1層の固体電解質層が単位面積あたりに含有する固体電解質の量は0.01～4mg/cm<sup>2</sup>であることが好ましい。

#### 【0025】

##### 【実施例】

次に、実施例に基づいて、本発明の燃料電池用電極について具体的に説明する。

#### 【0026】

##### 《実施例1》

多孔質電極基材および触媒反応層からなる電極を以下の方法で作成した。

まず、アセチレンブラック系カーボン粉末（担体）に、触媒として平均粒径約30Å（オングストローム）の白金粒子を、担体に対して25重量%担持させた

触媒粉末を得た。得られた触媒粉末を、前記担体に対して10重量%以下のDu Pont (デュボン) 社製のPTFEの分散液(商品名 DI)とともにイソプロパノールに分散させて分散液Aを調製した。

# 【0027】

次に、固体電解質であるパーフルオロカーボンスルホン酸(商品名 フレミオン、旭硝子(株)製)の粉末をエチルアルコールに分散させた分散液Bを調製した。

# 【0028】

次に、分散液Aと分散液Bとを、厚さ250 $\mu$ mのカーボン不織布の一方の面に、交互に均一に1回ずつスプレー塗布し、触媒反応層を形成した。分散液Aは触媒層を形成し、分散液Bは固体電解質層を形成する。このとき分散液Bの塗布から始め、分散液Aの塗布で終了した。すなわち、カーボン不織布と接する固体電解質層を1層形成し、さらにその上に触媒層を1層形成した。

スプレー塗布の条件は、各層の厚さが10~10000nmとなるように、ノズル径0.5mm、噴射圧5kgf/cm<sup>2</sup>、ノズルと不織布との距離を50mmに調節した。また、触媒反応層中に含まれる白金量が0.5mg/cm<sup>2</sup>となり、パーフルオロカーボンスルホン酸の量が1.2mg/cm<sup>2</sup>となるように調節した。

# 【0029】

得られた電極を用いて図1に示すような単電池を以下の方法で組み立てた。

まず、一对の電極を固体高分子電解質膜であるNafion膜(Du Pont社製のNafion 112)10の両側に、触媒反応層とNafion膜10とが接するように配した。一方の電極は負極14となり、他方は正極15となる。これをホットプレスして、電極-膜接合体を作製した。この接合体に、水素ガス供給口1および水素ガス排気口2を有する水素ガス供給板3および酸素ガス供給口4および酸素ガス排気口5を有する酸素ガス供給板6を図1のように張り付けた。最後に接合体と外部回路7とを接続して、単電池Cを完成した。

# 【0030】

前記単電池Cの負極14に水素ガスを、正極15に空気を供給して、放電試験

を行った。電池温度は75℃、燃料利用率は80%、空気利用率は30%とした。また、水素ガスを75℃、空気を65℃の露点になるように調節してガスを加湿した。

【0031】

《実施例2》

分散液Aと分散液Bとを、厚さ250 $\mu$ mのカーボン不織布の一方の面に、交互に均一に2回ずつスプレー塗布し、触媒反応層中に含まれる合計の白金量を0.5mg/cm<sup>2</sup>、パーフルオロカーボンスルホン酸の量を1.2mg/cm<sup>2</sup>となるように調節した以外は、実施例1と同様に図1に示すような単電池Aを組み立て、実施例1と同様に放電試験を行った。

【0032】

《実施例3》

分散液Aと分散液Bとを、厚さ250 $\mu$ mのカーボン不織布の一方の面に、交互に均一に5回ずつスプレー塗布し、触媒反応層中に含まれる合計の白金量を0.5mg/cm<sup>2</sup>、パーフルオロカーボンスルホン酸の量を1.2mg/cm<sup>2</sup>となるように調節した以外は、実施例1と同様に図1に示すような単電池Bを組み立て、実施例1と同様に放電試験を行った。

【0033】

《比較例1》

実施例1で用いた分散液Aと分散液Bとを予め混合して分散液Cを調製した。

次に、分散液Cを、実施例1と同様に厚さ250 $\mu$ mのカーボン不織布の一方の面に、均一にスプレー塗布し、触媒反応層を形成した。触媒反応層中に含まれる白金量は0.5mg/cm<sup>2</sup>、パーフルオロカーボンスルホン酸の量は1.2mg/cm<sup>2</sup>となるように調節した。得られた電極を用いて実施例1と同様に図1に示すような単電池Xを組み立て、実施例1と同様に放電試験を行った。

【0034】

図2に実施例1～3および比較例1の単電池の電流-電圧特性を示す。

図2から、比較例1の単電池に比べ、実施例1～3の単電池は、優れた電流-電圧特性を示すことがわかる。

なお、実施例 1～3 および比較例 1 では、触媒反応層中の固体電解質の含有量は、正極および負極とも、見かけの単位電極面積当たり  $1.2 \text{ mg/cm}^2$  としたが、 $0.1 \sim 3.0 \text{ mg/cm}^2$  の範囲では同等の特性が得られた。また、実施例 1～3 および比較例 1 では、スプレー塗付を実施して電極を作製したが、スクリーン印刷、ダイコート等、他の方法を用いても同様の結果が得られると考えられる。

#### 【0035】

触媒反応層中の固体電解質および触媒の含有量が同程度であるにもかかわらず、実施例 1～3 の電極の特性の方が比較例 1 の電極よりも著しく優れているのは、実施例 1～3 の電極では、触媒粉末の表面に緻密な固体電解質層が形成されており、より高効率に水素イオンの伝達が行われたためと考えられる。

#### 【0036】

また、実施例 1～3 で得られた電極の固体電解質層の厚さは  $10 \sim 10000 \text{ nm}$  程度であり、これは単分子膜に相当する。すなわち実施例 1～3 で用いたパーフルオロカーボンスルホン酸は、分子量が十分に小さいため、担体の細孔内部にまで侵入し、そこに担持されている触媒をも被覆してその触媒をも反応に寄与させる。この点も高い電流密度が得られたことの一因と考えられる。

#### 【0037】

##### 【発明の効果】

本発明の燃料電池用電極の触媒反応層では、固体電解質が担体の細孔内部に存在する触媒にまで接している。また、多量の固体電解質が撥水剤に吸着してしまうことがない。その結果、反応面積が増大し、高性能な燃料電池用電極を得ることが可能となる。また、反応面積が増大することから、触媒層に用いる触媒の量を従来よりも削減でき、コスト低減効果も期待できる。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

本発明の実施例 1～3 および比較例 1 に係る燃料電池（単電池）の断面模式図である。

##### 【図 2】

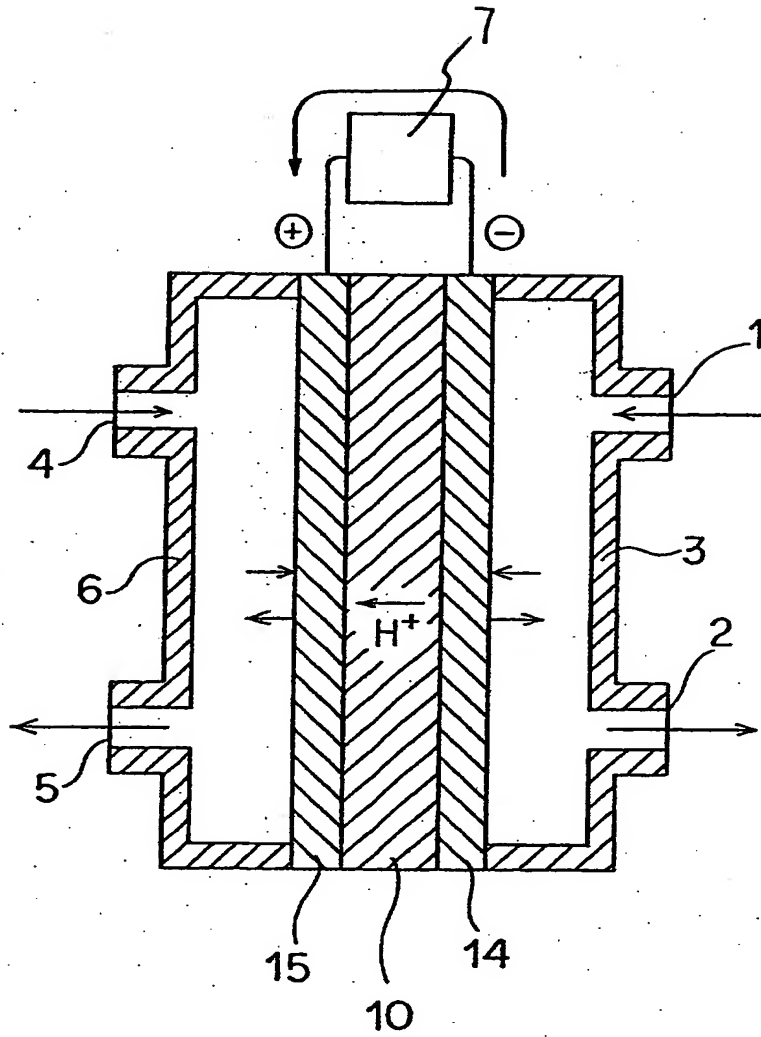
本発明の実施例 1 ～ 3 および比較例 1 に係る燃料電池（単電池）の電流－電圧特性を示す図である。

【符号の説明】

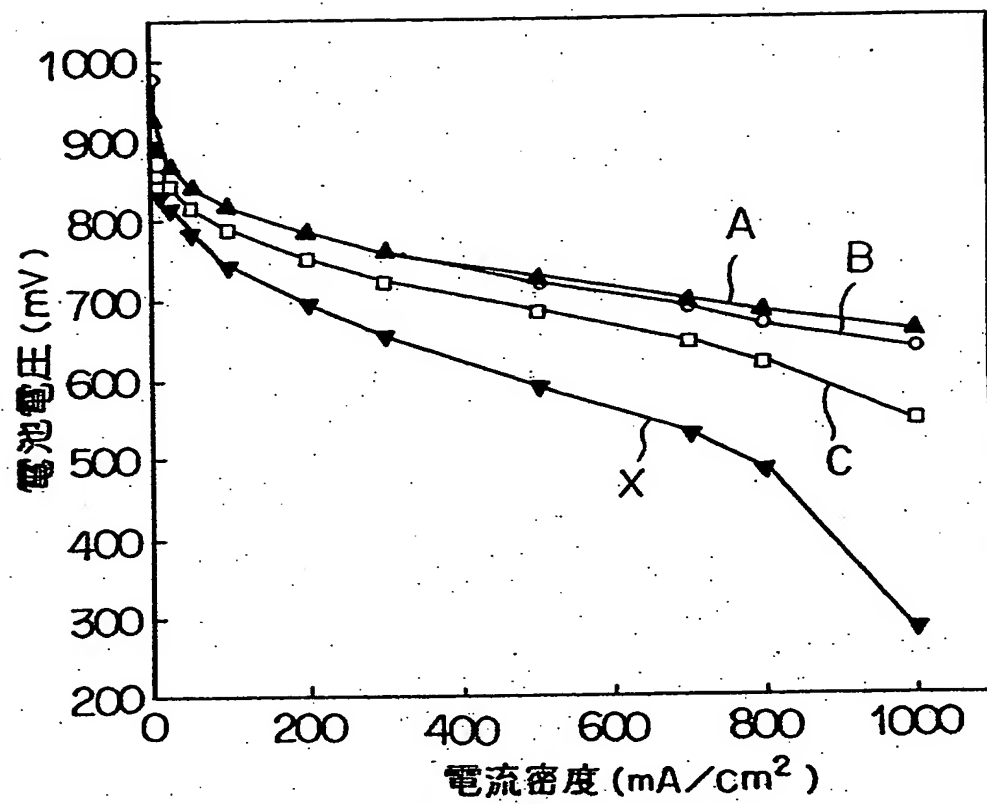
- 1 水素ガス供給口
- 2 水素ガス排気口
- 3 水素ガス供給板
- 4 酸素ガス供給口
- 5 酸素ガス排気口
- 6 酸素ガス供給板
- 7 外部回路
- 1 0 固体高分子電解質膜
- 1 4 負極
- 1 5 正極

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電極内部の反応面積が大きく、かつ、反応ガスの透過能および拡散能に優れた燃料電池用電極を提供する。

【解決手段】 多孔質電極基材および触媒反応層からなる燃料電池用電極であって、前記触媒反応層が、触媒層と固体電解質層とからなることを特徴とする燃料電池用電極であり、好ましくは白金を担持したカーボン粉末からなる触媒層と水素イオン導電性の固体電解質層との2層からなる触媒反応層、または白金を担持したカーボン粉末からなる触媒層と水素イオン導電性の固体電解質層とが交互に積層された触媒反応層を用いる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第305990号
受付番号	59901052496
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成11年10月29日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年10月27日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名	松下電器産業株式会社

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**